

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-225278

(43)公開日 平成9年(1997)9月2日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 71/82 69/12	5 1 0		B 0 1 D 71/82 69/12	5 1 0

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-35042

(22)出願日 平成8年(1996)2月22日

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 小原 知海

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 廣瀬 雅彦

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(54)【発明の名称】 高透過性複合逆浸透膜の製造方法

(57)【要約】

【課題】 高い塩阻止率を維持し、高い水透過性能を併せ有する高透過性複合逆浸透膜の製造方法を提供することにある。

【解決手段】 ポリアミド系スキン層と、これを支持する微多孔性支持体とからなる複合逆浸透膜を製造する方法において、2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物を含む溶液Aを微多孔性支持体上に被覆して被覆層を形成し、次に、溶媒が不飽和炭化水素であって、2つ以上の反応性の酸ハライド基を有する多官能性酸ハロゲン化合物を含む溶液Bを、上記被覆層と接触させる構成である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド系スキン層と、これを支持する微多孔性支持体とからなる複合逆浸透膜を製造する方法において、

2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物を含む溶液Aを微多孔性支持体上に被覆して被覆層を形成し、次に、溶媒が不飽和炭化水素であって、2つ以上の反応性の酸ハライド基を有する多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bを、上記被覆層と接触させることを特徴とする高透過性複合逆浸透膜の製造方法。

【請求項2】 不飽和炭化水素が大気圧での沸点が25～220℃の範囲の化合物であることを特徴とする請求項1記載の高透過性複合逆浸透膜の製造方法。

【請求項3】 不飽和炭化水素がオレフィンであることを特徴とする請求項1記載の高透過性複合逆浸透膜の製造方法。

【請求項4】 不飽和炭化水素がジオレフィンであることを特徴とする請求項1記載の高透過性複合逆浸透膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液状混合物中の成分を選択的に分離するための複合逆浸透膜に関し、詳しくは、微多孔性支持体上にポリアミドを主成分とする活性層あるいは薄膜とも呼ばれるスキン層を備えた高塩阻止率と高透過性を併せ有する複合逆浸透膜の製造方法に関する。かかる複合逆浸透膜は、超純水の製造、海水またはかん水の脱塩等に好適に用いられ、また染色排水や電着塗料排水等の公害発生原因である汚れ等から、その中に含まれる汚染源あるいは有効物質を除去回収し、ひいては排水のクローズ化に寄与することができる。また、食品用途等で有効成分の濃縮等にも用いることができる。

【0002】

【従来の技術】従来より、非対称逆浸透膜とは構造の異なる逆浸透膜として、微多孔性支持体上に実質的に選択分離性を有する活性なスキン層を形成してなる複合逆浸透膜が知られている。

【0003】現在、かかる複合逆浸透膜として、多官能芳香族アミンと多官能芳香族酸ハロゲン化物との界面重合によって得られるポリアミドからなるスキン層が、支持体上に形成されたものが多く知られている（例えば、特開昭55-147106号、特開昭62-121603号、特開昭63-218208号、特開平2-187135号等）。

【0004】また、多官能芳香族アミンと多官能脂環式酸ハロゲン化物との界面重合によって得られるポリアミドからなるスキン層が、支持体上に形成されたものも知られている（例えば、特開昭61-42308号）。

【0005】上記複合逆浸透膜は、高い脱塩性能及び水透過性能を有するが、さらに高い脱塩性能を維持したま

ま水透過性を向上させることが、運転コストや設備コストの低減や効率面等の点から望まれている。これらの要求に対し、各種添加物などが提案されているが（例えば、特開昭63-12310号）、性能は改善されているものの未だ不十分であり、さらに高い性能を有する複合逆浸透膜が求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高い塩阻止率を維持し、高い水透過性能を併せ有する複合逆浸透膜を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の高透過性複合逆浸透膜の製造方法は、ポリアミド系スキン層と、これを支持する微多孔性支持体とからなる複合逆浸透膜を製造する方法において、2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物を含む溶液Aを微多孔性支持体上に被覆して被覆層を形成し、次に、溶媒が不飽和炭化水素であって、2つ以上の反応性の酸ハライド基を有する多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bを、上記被覆層と接触させる構成である。

【0008】本発明で用いられる不飽和炭化水素は、その分子内に不飽和結合を有する炭化水素化合物であれば特に限定されないが、大気圧（760mmHg）での沸点が25～220℃の範囲の化合物であることが好ましく、上記沸点が25℃未満であれば、かかる化合物は常温での揮発性が大きくなり、溶媒としてのハンドリングが煩わしくなる。また、上記沸点が220℃を越える化合物を用いると、架橋反応後の形成したポリアミド系スキン層の表面からの該溶媒の蒸発法などによる迅速な除去が困難となる。

【0009】本発明で用いられる不飽和炭化水素は、その分子内に不飽和結合を有する炭化水素化合物であれば特に限定されず、オレフィン、ジオレフィン、アセチレン列炭化水素などが好ましく用いられる。

【0010】かかるオレフィンとしては、例えば、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、トリデセン、テトラデセン、ペンタデセン、ヘキサデセン、オクタデセン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロノネン、シクロデセンなどが挙げられる。

【0011】またジオレフィンとしては、例えば、イソプレン、ペンタジエン、ヘキサジエン、オクタジエンなどが挙げられる。またアセチレン列炭化水素としては、例えば、ペンチン、ヘキシン、ヘプチン、オクチン、ノニン、デシンなどが挙げられる。

【0012】本発明で用いられる溶媒は、上記不飽和炭化水素化合物を単独で用いる以外に、2種類以上の上記不飽和炭化水素化合物の混合物として用いることができ、さらに、上記不飽和炭化水素化合物以外の化合物を

含む混合物として用いることもできる。

【0013】上記不飽和炭化水素化合物以外の化合物としては、水非混和性有機溶剤が挙げられ、例えば、特にヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、シクロヘキサンなどの炭化水素や、四塩化炭素、トリクロロトリフルオロエタン、ジフロロテトラフルオロエタン、ヘキサクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素などが好ましく用いられる。この場合の溶媒中の上記不飽和炭化水素化合物の組成比は5～100重量%であることが必要であり、好ましくは10～100重量%である。

【0014】

【作用】前記した本発明の構成によれば、ポリアミド系スキン層と、これを支持する微多孔性支持体とからなる複合逆浸透膜を製造する方法において、2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物を含む溶液Aを微多孔性支持体上に被覆して被覆層を形成し、次に、溶媒が不飽和炭化水素であって、2つ以上の反応性の酸ハライド基を有する多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bを、上記被覆層と接触させることにより、高い塩阻止率を維持し、高い水透過性能を併せ有する複合逆浸透膜が実現できる。

【0015】すなわち、本発明者らは、複合逆浸透膜の性能と上記被覆層と接触させる2つ以上の反応性の酸ハライド基を有する多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bの溶媒について密接な関係があることを見出し、溶液Bの溶媒が不飽和炭化水素であることにより、高い塩阻止率を維持し、高い水透過性能を併せ有する複合逆浸透膜が得られることが判り、本発明をするに至った。

【0016】本発明で用いられる溶液Aに含まれる2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物は、多官能アミンであれば特に限定されず、芳香族、脂肪族、または脂環式の多官能アミンが挙げられる。なお、上記アミンは単独で用いてもよく、混合物として用いてもよい。

【0017】かかる芳香族多官能アミンとしては、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,3,5-トリアミノベンゼン、1,2,4-トリアミノベンゼン、3,5-ジアミノ安息香酸、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノアニソール、アミドール、キシリレンジアミン等が挙げられる。

【0018】また脂肪族多官能アミンとしては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリス(2-ジアミノエチル)アミン等が挙げられる。

【0019】また、脂環式多官能アミンとしては、例えば、1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、ヒペラジン、2,5-ジメチルヒペラジン、4-アミノメチルヒペラジン等が挙げられる。

【0020】本発明で用いられる溶液Bに含まれる2つ以上の反応性の酸ハライド基を有する多官能性酸ハロゲン化物は、特に限定されず、芳香族、脂肪族、または脂

環式の多官能性酸ハロゲン化物が挙げられる。

【0021】かかる芳香族多官能性酸ハロゲン化物としては、例えばトリメシン酸クロライド、テレフタル酸クロライド、イソフタル酸クロライド、ピフェニルジカルボン酸ジクロライド、ナフタレンジカルボン酸ジクロライド、ベンゼントリスルホン酸クロライド、ベンゼンジスルホン酸クロライド、クロロスルホンルベンゼンジカルボン酸クロライド等が挙げられる。

【0022】また脂肪族多官能酸ハロゲン化物としては、例えばプロパントリカルボン酸クロライド、ブタントリカルボン酸クロライド、ペンタントリカルボン酸クロライド、グルタリルハライド、アジポイルハライド等が挙げられる。

【0023】また脂環式多官能酸ハロゲン化物としては、例えばシクロプロパントリカルボン酸クロライド、シクロブタンテトラカルボン酸クロライド、シクロペンタントリカルボン酸クロライド、シクロペンタンテトラカルボン酸クロライド、シクロヘキサントリカルボン酸クロライド、テトラハイドロフランテトラカルボン酸クロライド、シクロペンタンジカルボン酸クロライド、シクロブタンジカルボン酸クロライド、シクロヘキサンジカルボン酸クロライド、テトラハイドロフランジカルボン酸クロライド等が挙げられる。

【0024】本発明において上記スキン層を支持する微多孔性支持体は、スキン層を支持し得る物であれば特に限定されず、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンのようなポリアリールエーテルスルホン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデンなど種々のものを挙げることができるが、特に、化学的、機械的、熱的に安定である点から、ポリスルホン、ポリアリールエーテルスルホンからなる微多孔性支持体が好ましく用いられる。かかる微多孔性支持体は、通常、約25～125 μm 、好ましくは約40～75 μm の厚みを有するが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明においては、上記2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物と、上記2つ以上の反応性の酸ハライド基を有する多官能性酸ハロゲン化物とを、界面重合させることにより、微多孔性支持体上に架橋ポリアミドを主成分とするポリアミド系スキン層が形成された複合逆浸透膜が得られる。

【0026】より詳細には、微多孔性支持体上に、前記2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物を含有する溶液Aからなる第1の層を形成し、次いで、前記酸ハロゲン化物を含有する溶液Bからなる層を上記第1の層上に形成し、界面重合を行って、架橋ポリアミドからなるポリアミド系スキン層を微多孔性支持体上に形成することによって得ることができる。

【0027】2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物を含有する溶液Aは、製膜を容易にし、あるいは得ら

れる複合逆浸透膜の性能を向上させるために、さらに、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸等の重合体や、ソルビトール、グリセリン等のような多価アルコールを水などに含有させることもできる。

【0028】また、特開平2-187135号公報に記載のアミン塩、例えばテトラアルキルアンモニウムハライドやトリアルキルアミンと有機酸とによる塩等も、製膜を容易にするため、アミン溶液の支持膜への吸収性を良くするため、縮合反応を促進するため等の点で、好適に用いられる。

【0029】また、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の界面活性剤を上記溶液Aに含有させることもできる。これらの界面活性剤は、多官能アミンを含有する水溶液の微多孔性支持体への濡れ性を改善するのに効果がある。

【0030】さらに、上記界面での重縮合反応を促進するために、界面反応にて生成するハロゲン化水素を除去し得る水酸化ナトリウムやリン酸三ナトリウムを用い、あるいは触媒として、アシル化触媒等を上記溶液Aに含有させ用いることも有益である。

【0031】また、透過流束を高めるために溶解度パラメータが $8 \sim 14 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の化合物を上記溶液Aに添加することもできる。

【0032】前記酸ハロゲン化物を含有する溶液B及び前記2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物を含有する溶液Aは、酸ハライド及び多官能アミンの濃度は、特に限定されるものではないが、酸ハライドは、通常0.01~5重量%、好ましくは0.05~1重量%であり、多官能アミンは、通常0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%である。

【0033】このようにして、微多孔性支持体上に2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物を含有する溶液Aを被覆し、次いで、溶媒が不飽和炭化水素であって、2つ以上の反応性の酸ハライド基を有する多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bを、その上に被覆した後、それぞれ余分の溶液を除去し、次いで、通常約20~150℃、好ましくは約70~130℃で、約1~10分間、好ましくは約2~8分間乾燥して、架橋ポリアミドから

なる水透過性のスキン層を形成させる。このスキン層は、その厚さが、通常約0.05~2 μm 、好ましくは約0.1~1 μm の範囲にある。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、高い塩阻止率を維持し、比較的低压で実用性のある高い水透過性能を併せ有する高透過性複合逆浸透膜を実現できる。例えば、かん水、海水等の脱塩による淡水化や、半導体の製造に必要とされる超純水の製造等を小さい膜面積で、被処理液は小さい供給流量で実施できるので、省電力、省エネルギー、省スペース、低コストが実現でき、好適に用いることができる。

【0035】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。なお、微多孔性支持体としては、ポリスルホン系限外逆浸透膜を用いた。得られた複合逆浸透膜の性能は、複合逆浸透膜に、操作圧力15 kg/cm^2 、温度25℃にて塩化ナトリウム1500ppmを含有するpH6.5の水溶液を1時間透過させた後、塩化ナトリウム阻止率、透過流束を測定した。塩化ナトリウム阻止率は、通常の電導度測定によった。

【0036】実施例1

m-フェニレンジアミンを2.5重量%、ラウリル硫酸ナトリウムを0.15重量%含む水溶液にトリエチルアミンを2.5重量%、カンファースルホン酸を0.5重量%を含有した溶液Aを微多孔性ポリスルホン支持膜に数秒接触させた後、余分の溶液Aを除去して上記支持膜上に上記溶液Aの層を形成した。次に、かかる支持膜の表面に、トリメシン酸クロライドを0.18重量%を含み、溶媒が1-ヘキセンである溶液Bと接触させる。その後、120℃の熱風乾燥器の中で3分保持して、支持膜上にスキン層を形成させ、複合逆浸透膜を得た。得られた複合逆浸透膜の性能を評価したところ、塩の阻止率は99.7%、透過流束は $1.3 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ であった。

【0037】実施例2

実施例1において、多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bの溶媒を1-オクテンとした以外は、実施例1と同様にして複合逆浸透膜を得た。その結果を表1に示す。

【表1】

	酸ハロゲン化物溶液B溶媒 (組成比)		塩阻止率 (%)	透過流束 ($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$)
実施例1	1-ヘキセン (100重量%)	————	99.7	1.3
実施例2	1-オクテン (100重量%)	————	99.0	1.7
実施例3	1-オクテン (10重量%)	n-オクタン (90重量%)	99.7	1.4
実施例4	1-オクテン (30重量%)	n-オクタン (70重量%)	99.7	1.9
実施例5	1-オクテン (50重量%)	n-オクタン (50重量%)	99.7	2.0
実施例6	1-オクテン (80重量%)	n-オクタン (20重量%)	99.4	1.7
実施例7	シクロヘキセン (10重量%)	n-オクタン (90重量%)	99.6	2.0
実施例8	イソブレン (10重量%)	n-オクタン (90重量%)	99.6	1.2
比較例1	n-ヘキサン (100重量%)	————	99.7	0.8
比較例2	n-オクタン (100重量%)	————	99.7	1.0
比較例3	シクロヘキサン (100重量%)	————	99.7	0.9

【0038】実施例3～6

実施例1において、多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bの溶媒を1-オクテンとn-オクタンの混合物とした以外は、実施例1と同様にして複合逆浸透膜を得た。その結果を表1に示す。

【0039】実施例7

実施例1において、多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bの溶媒をシクロヘキセンとn-オクタンの混合物とした以外は、実施例1と同様にして複合逆浸透膜を得た。その結果を表1に示す。

【0040】実施例8

実施例1において、多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bの溶媒をイソブレンとn-オクタンの混合物とした以外は、実施例1と同様にして複合逆浸透膜を得た。その結果を表1に示す。

【0041】比較例1

実施例1において、多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bの溶媒をn-ヘキサンとした以外は、実施例1と同様

にして複合逆浸透膜を得た。その結果を表1に示す。

【0042】比較例2

実施例1において、多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bの溶媒をn-オクタンとした以外は、実施例1と同様にして複合逆浸透膜を得た。その結果を表1に示す。

【0043】比較例3

実施例1において、多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bの溶媒をシクロヘキサンとした以外は、実施例1と同様にして複合逆浸透膜を得た。その結果を表1に示す。

【0044】比較例からも明らかなように、2つ以上の反応性の酸ハライド基を有する多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bの溶媒を規制することで、すなわち、不飽和炭化水素、あるいは不飽和炭化水素を含む混合物を用いることにより、飽和炭化水素のみを溶媒として用いた系において形成せしめた複合逆浸透膜よりも30%以上の増大した透過流束を有する高透過性複合逆浸透膜が得られる。